

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-345029
(P2000-345029A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C F G	C 0 8 J 5/00	C F G 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
7/00		7/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-155228	(71)出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22)出願日	平成11年6月2日(1999.6.2)	(72)発明者	藤井 弘 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ 株式会社宇治プラスチック工場内
		(72)発明者	井田 孝 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ポリアミド系複合材料、並びにこれを用いた射出成形品

(57)【要約】

【課題】 軽量で耐熱性や剛性に優れ、制振性射出成形品として好適に利用できるポリアミド系複合材料、並びに並びにこれを用いた射出成形品を提供する。

【解決手段】 層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A)99~50重量%と液晶ポリマー(B)1~50重量%とからなるポリアミド系複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A) 99～50重量%と液晶ポリマー(B) 1～50重量%とからなるポリアミド系複合材料。

【請求項2】 比重が1.3以下で、比弾性率(曲げ弾性率/比重)が5GPa以上である請求項1記載のポリアミド系複合材料。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリアミド系複合材料を用いた射出成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A) 99～50重量%と液晶ポリマー(B) 1～50重量%とからなり、軽量で耐熱性や剛性に優れ、制振性射出成形品として好適に利用できるポリアミド系複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、その成形品が優れた機械的性質を有することから、特に自動車や家電製品等の部品用の射出成形材料として幅広く利用されている。ポリアミド成形品に高剛性、耐熱性を付与させる場合には、通常は繊維状強化材で強化したポリアミド樹脂組成物が用いられており、例えば、繊維状強化材としてガラス繊維を特定量配合させたポリアミド樹脂組成物が提案されている(特開昭51-50960号公報、同54-18854号公報、同59-168058号公報)。しかし、前記のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、内部損失($\tan \delta$)が小さいため制振性能に乏しく、また寸法精度が低いという問題がある。さらに、軽量の成形品を得ることが難しいという問題もある。

【0003】また、ポリアミド樹脂にガラス繊維とタルク等の粉末状無機物を添加することで、成形品の寸法精度や剛性を改善することが提案されている(特公昭58-4737号公報、特開昭51-7056号公報)。しかし、ここに記載のポリアミド樹脂組成物においては、ガラス繊維の添加量が15重量%以下で無機物の添加量が20重量%以上であり、繊維状強化材が少なく無機物が多いため、制振材料として必要な比弾性率(曲げ弾性率/比重)が大きくならないという問題がある。

【0004】一方、モンモリロナイトが分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂と繊維状強化材とからなる低そり性ポリアミド樹脂組成物が提案されている(特許第2528164号公報)。しかし、この場合にもガラス繊維の配合量が多い場合には、軽量化や比弾性率の改善効果は十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、軽量で耐熱性や剛性に優れ、かつ制振性射出成形品として好適に利

用できるポリアミド系複合材料、並びに並びにこれを用いた射出成形品を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂に、液晶ポリマーを特定量配合することで上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

(1) 層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A) 99～50重量%と液晶ポリマー(B) 1～50重量%とからなるポリアミド系複合材料。

(2) 比重が1.3以下で、比弾性率(曲げ弾性率/比重)が5GPa以上である上記(1)記載のポリアミド系複合材料。

(3) 上記(1)又は(2)記載のポリアミド系複合材料を用いた射出成形品。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリアミド系複合材料は、層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A) 99～50重量%と液晶ポリマー(B) 1～50重量%とからなることが必要であり、さらに、比重が1.3以下で、比弾性率(曲げ弾性率/比重)が5GPa以上であることが好ましい。液晶ポリマー(B)の配合割合が1重量%未満では、比弾性率の向上効果が発現しない。一方、この配合割合が50重量%を超えると、熔融混練押出しによるベレット化が困難になり、さらに耐衝撃性も低下するので好ましくない。

【0009】本発明における強化ポリアミド樹脂(A)は、ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一に分散されたものである。ここで珪酸塩層とは、層状珪酸塩を構成する基本単位であり、層状珪酸塩が劈開されることにより得られるものである。分子レベルで分散されるとは、層状珪酸塩がポリアミド樹脂中に分散する際に、それぞれが平均20Å以上の層間距離に保たれている状態をいう。また、層間距離とは前記珪酸塩層の平板の重心間の距離をいい、均一に分散されとは珪酸塩層の一枚一枚がもしくは平均的な重なりが5層以下の多層物が平行に又はランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散されている状態をいう。具体的には、強化ポリアミド樹脂(A)のベレットについて広角X線回折測定を行い、珪酸塩層の厚み方向に起因するピークが消失されていることから確認できる。

【0010】強化ポリアミド樹脂(A)を構成するポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジ

カルボン酸（それらの一対の塩も含まれる。）とから形成されるアミド結合を有する重合体である。このようなポリアミド樹脂の好ましい例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリウンデカミド（ナイロン11）、ポリドデカミド（ナイロン12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロンTMDT）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ナイロン6T／6I）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド〔ナイロン11T(H)〕又はこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド等が挙げられ、その中でもナイロン6又はこれらの共重合ポリアミド、ナイロン66又はこれらの共重合ポリアミドが好ましく、ナイロン6、ナイロン66が特に好ましい。

【0011】ポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されるものではないが、溶媒として96重量%濃硫酸を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた値で1.5～5.0の範囲にあることが好ましく、2.0～3.5の範囲のものが特に好ましい。この相対粘度が1.5未満のものは、成形品としたときの機械的特性が低下する。一方、この相対粘度が5.0を超えるものでは、成形性が著しく低下する。

【0012】強化ポリアミド樹脂(A)を構成する層状珪酸塩としては、ス멕タイト族（例えば、モンモリロナイト、バンデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト）、パーミキュライト族（例えば、パーミキュライト）、雲母族（例えば、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドナイト）、脆雲母族（例えば、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト）、緑泥石族（例えば、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモナイト、ニマイト）、セピオライト等の含水イノケイ酸塩系鉱物等が挙げられるが、これらの中では、膨潤性フッ素雲母系鉱物（雲母の水酸基をフッ素で置換したもの、以下「フッ素雲母」という。）が、ポリアミド樹脂中における珪酸塩層の分散性の点で好ましい。

【0013】前記フッ素雲母は、次式で示されるもので、容易に合成できるものである。



（式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、a及びbは各々計数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b=1$ である。）

【0014】このようなフッ素雲母の製造法としては、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種のフッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉で1400～1500℃の温度で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母を結晶成長させる、いわゆる溶融法がある。また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションしてフッ素雲母を得る方法がある（特開平2-149415号公報）。この方法では、タルクに珪フッ化物アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁製ルツボ内で700～1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母を得ることができる。

【0015】強化ポリアミド樹脂(A)を得るには、所定量の層状珪酸塩の存在下、ポリアミド樹脂を形成するアミノカプロン酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸等のモノマーを重合すればよい。また、予めオニウム塩で前処理しておいた層状珪酸塩とポリアミド樹脂とを溶融混練することにより得ることもできる。

【0016】この際、層状珪酸塩の配合量としては、後述する液晶ポリマーと混合し、軽量で耐熱性や剛性に優れ、かつ制振性を有する射出成形品とするためには、ポリアミド樹脂100重量部を形成するモノマー量、もしくはポリアミド樹脂100重量部に対して1～10重量部とすることが好ましい。この配合量が1重量部未満では、耐熱性や剛性の向上効果が発現しにくい。一方、この配合量が10重量部を超えると、成形品の軽量化が難しくなり、靱性も低下して脆くなる。

【0017】なお、強化ポリアミド樹脂(A)には、その特性を大きく損なわない範囲で、顔料、離型剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤等を添加することができる。これらは重合時、あるいは得られた強化ポリアミド樹脂(A)を溶融混練する際に加えられる。

【0018】本発明における液晶ポリマー(B)とは、溶融状態で分子配合があり、光学的に異方性を示すものである。このような液晶ポリマーの好ましい例としては、①特公昭50-18016号公報に開示されたエチレンテレフタレート単位とパラヒドロキシ安息香酸残基単位とからなる共重合ポリエステル、②特公昭54-77691号公報に開示された6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸残基単位とパラヒドロキシ安息香酸残基単位とからなる共重合ポリエステル、③特公昭47-47870号公報に開示されたパラヒドロキシ安息香酸残基単位、テレフタル酸残基単位及びビスフェノール残基単位からなる共重合ポリエステル、④特公昭53-65421号公報に開示されたテレフタル酸残基単位とフェニルヒドロキノン残基単位とからなる共重合ポリエステル、⑤米国特許第4,600,765号明細書に開示されたテレフタル酸残基単位、フェニルヒドロキノン残基単位

及びスチロイルヒドロキノン残基単位からなる共重合ポリエステル等が挙げられるが、成形性の点で①の共重合ポリエステルが好ましい。

【0019】液晶ポリマーの対数粘度は、特に限定されるものではないが、溶媒としてペンタフルオロフェノールを用い、温度60℃、濃度 0.1g/dlの条件で求めた値で2～10の範囲にあることが好ましい。この対数粘度が2未満のものでは、成形品としたときの機械的特性が低下する。一方、この対数粘度が10を超えるものでは、成形性が著しく低下する。

【0020】本発明のポリアミド系複合材料を製造するには、通常は、上記した強化ポリアミド樹脂(A)のペレットと液晶ポリマー(B)のペレットとを、タンブラーあるいはヘンシェルミキサーを用いて均一にドライブレンドした後、スクリュウを備えた2軸押出機を用いて熔融混練し、ストランド状に押出して、ペレット化すればよい。そして、得られた複合材料のペレットを用いて、射出成形により各種の成形品とする。

【0021】本発明のポリアミド系複合材料を用いて得られる成形品は、曲げ剛性や曲げ強度等の機械的性能、耐熱性、寸法精度、制振性能等がポリアミド樹脂単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法変化が少ないので、各種の成形品とすることができる。

【0022】上記の成形品としては、例えば制振性能が要求される分野として、ギアボックス等の自動車のエンジン周りのボディパーツ、ドアミラースティ等のルームミラー、フェンダーミラー等の構造部品、デジタルディスク等のAV部品、スピーカー用部品等がある。また耐熱性や寸法精度が要求される分野として、ブレーカーカバー、スイッチ、コネクター等の電子部品等を挙げることができる。しかし、これらに限定されるものではなく、本発明のポリアミド系複合材料の特性である軽量かつ優れた耐熱性や剛性を生かすことができる分野に幅広く用いることができる。

【0023】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例並びに比較例で用いた原料及び物性試験の測定法は次の通りである。

1. 原料

(1) フッ素雲母

ボールミルにより平均粒径が4 μ mとなるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく4 μ mの珪フッ化ナトリウムを全量の15重量%となるように混合し、これを磁製ルツボに入れ、電気炉にて850℃で1時間加熱処理し、フッ素雲母を合成した。このフッ素雲母の粉末について、広角X線回折測定(リガク社製、RAD-rB型X線回折装置を使用)を行った結果、原料タルクのc軸方向の厚み9.2Åに対するピークは消失し、フッ素雲母の生成を示す12～13Åに対応するピークが認められた。

(2) モンモリロナイト

市販のモンモリロナイト(クニミネ工業社製、クニピアF)を水中で12-アミノドデカン酸の塩酸塩で膨潤化処理させた後、ろ過、水洗、乾燥、粉碎した物を用いた。この粉末について、広角X線回折測定を行った結果、モンモリロナイトのc軸方向の厚みは12Åから17Åに増大し、モンモリロナイトの層間に12-アミノドデカン酸が挿入されていることが確認された。

(3) 強化ポリアミド樹脂(A-1)

10 ϵ -カプロラクタム10kgに対して、1kgの水と400gのフッ素雲母とを添加し、これを内容積30リットルのオートクレーブに入れ、260℃に加熱し、内圧が15kg/cm²になるまで上昇させた。その後徐々に水蒸気を放出しつつ、圧力15kg/cm²、温度260℃に保持したまま2時間重合した後、1時間かけて常圧まで放圧し、さらに40分間重合した。重合が終了した時点で、上記の反応生成物をストランド状に払い出し、冷却、固化後、切断して強化ポリアミド樹脂のペレットを得た。次いでこのペレットを95℃の熱水で8時間精練を行った後、真空乾燥した。得られた強化ポリアミド樹脂は、珪酸塩層を4.4重量%含有し、相対粘度が2.5であった。また、この強化ポリアミド樹脂のペレットについて広角X線回折測定を行ったところ、フッ素雲母の厚み方向のピークは完全に消失しており、ポリアミド樹脂中にフッ素雲母が均一に分散されていることが分かった。

(4) 強化ポリアミド樹脂(A-2)

400gのフッ素雲母の代わりに、450gのモンモリロナイトを用いた他は、(3)に示した方法と同様にして強化ポリアミド樹脂を得た。得られた強化ポリアミド樹脂は、珪酸塩層を5.0重量%含有し、相対粘度が2.5であった。また、この強化ポリアミド樹脂のペレットについて広角X線回折測定を行ったところ、モンモリロナイトの厚み方向のピークは完全に消失しており、ポリアミド樹脂中にモンモリロナイトが均一に分散されていることが分かった。

(5) ガラス繊維強化ナイロン6(N6G)

ユニチカ社製、A1030GFL

(6) 無機質充填ナイロン6(N6I)

ユニチカ社製、A3130

40 (7) 液晶ポリマー(LCP)

ユニチカ社製、ロッドラン LC-5000

【0024】2. 測定法

(a) 比重

ASTM D792に基づいて、水中置換法により求めた。

(b) 曲げ弾性率

ASTM D790に基づいて求めた。

(c) 比弾性率

曲げ弾性率/比重で定義されるものである。

(d) 荷重たわみ温度

50 ASTM D648に基づいて、荷重1.8MPaで求めた。

(e) 内部損失 ($\tan \delta$)

ASTM D790 試験片 (曲げ試験用) を切削加工し、225mm×12.5mm×3.0mm (長さ×幅×厚み) の試験片とした。次に、サーボアナライザ (ADVANTEST 社製、R92CFTT) を用いた加振法によって、20℃における $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ が大きい程、制振性能が優れている。

【0025】実施例1～3

強化ポリアミド樹脂 (A-1) と液晶ポリマー (LCP) とを表1に示す配合割合 (重量%) でドライブレンドした後、二軸押出機 (池貝鉄工社製、PCM-30) にて樹脂温度 290℃で熔融混練押出し、ペレット化した。次いで、このペレットを乾燥後、射出成形機 (東芝機械社製、IS100E-3A) を用いて、シリンダー温度 300℃、金*

*型温度 100℃の条件で射出成形することにより、所定のASTM試験を作製した。これらの試験片を1日室温にて放置した後、比重、曲げ弾性率、荷重たわみ温度及び $\tan \delta$ を測定した。

【0026】実施例4～6

A-1 の代わりにA-2を用いた他は、実施例1～3と同様にしてASTM試験片を作製し、それぞれ物性試験に供した。

【0027】実施例1～6における結果をまとめて表1に示す。

【0028】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配合割合	強化ポリアミド樹脂	A-1 (wt%)	90	70	50	—	—	—
		A-2 (wt%)	—	—	—	90	70	50
	液晶ポリマー	LCP (wt%)	10	30	50	10	30	50
試験片の物性	比重	(—)	1.18	1.23	1.28	1.18	1.23	1.28
	曲げ弾性率	(GPa)	5.9	6.8	7.6	5.9	6.8	7.6
	比弾性率	(GPa)	5.0	5.5	5.9	5.0	5.5	5.9
	荷重たわみ温度	(℃)	157	160	163	157	160	163
	$\tan \delta$	(—)	0.025	0.033	0.042	0.025	0.033	0.042

【0029】比較例1、2

A-1 の代わりにN6G (比較例1) もしくはN6I (比較例2) を用いた他は、実施例2と同様にしてASTM試験片を作製し、それぞれ物性試験に供した。

【0030】比較例3

強化ポリアミド樹脂 (A-1) のペレットを乾燥後、射出成形機 (東芝機械社製、IS100E-3A) を用いて、シリンダー温度 260℃、金型温度70℃の条件で射出成形することにより、所定のASTM試験片を作製した。これらの試験片を1日室温にて放置した後、比重、曲げ弾性率、荷*

※重たわみ温度及び $\tan \delta$ を測定した。

【0031】比較例4

A-1 の代わりにA-2を用いた他は、比較例3と同様にしてASTM試験片を作製し、それぞれ物性試験に供した。

【0032】比較例1～4における結果をまとめて表2に示す。

【0033】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合割合	強化ポリアミド樹脂	A-1 (wt%)	—	—	100	—
		A-2 (wt%)	—	—	—	100
		N6G (wt%)	70	—	—	—
		N6I (wt%)	—	70	—	—
	液晶ポリマー	LCP (wt%)	30	30	—	—
試験片の物性	比重	(—)	1.38	1.42	1.15	1.15
	曲げ弾性率	(GPa)	7.8	7.0	5.5	5.4
	比弾性率	(GPa)	5.7	4.9	4.8	4.7
	荷重たわみ温度	(℃)	190	168	156	155
	$\tan \delta$	(—)	0.030	0.030	0.020	0.020

【0034】

★50★【発明の効果】本発明によれば、軽量で耐熱性や剛性に

優れ、制振性射出成形品として好適に利用できるポリア

ミド系複合材料を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコト' (参考)

C O S L 101/16

C O S L 101/00

// B 2 9 K 77:00

F ターム(参考) 4F071 AA01 AA54 AB26 AF12 AF14

AF45 AF49 AH07 AH12 BA01

BB05 BC07

4F206 AA29C AC07 AR15 AR20

JA07

4J002 CF052 CF182 CL001 DJ006

GN00 GP00 GQ00